УДК 541.182 : 537 : 532.696

ТЕОРИЯ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ДИСПЕРСИИ ЗАРЯЖЕННЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

2. МАЛЫЙ ПОВЕРХНОСТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЕБАЯ)

Жарких Н. И., Шилов В. Н.

В работе вычислены уравнения состояния дисперсии слабозаряженных частиц в двух предельных случаях: постоянного заряда и постоянного поверхностного потенциала частиц. Силы притяжения между частицами игнорируются. В случае постоянного потенциала обнаружено, что при сильном перекрытии двойных слоев соседних частиц происходит своеобразная «конденсация» дисперсии (расклинивающее давление перестает зависеть от объемной доли).

Введение. В данной работе продолжено начатое в [1] изучение расклинивающего давления в концентрированных дисперсных системах. Будем решать поставленную в [1] задачу в дебаевском приближении. Нумерация формул данной работы продолжает нумерацию работы [1].

Предположение о малости поверхностного потенциала сильно упрощает уравнение Пуассона — Больцмана (6) (см. [1]), в решении которого состояла основная трудность вычислений. Теперь уравнение (6) приобретает вид

$$\Delta\widetilde{\Phi} = \varkappa^2\widetilde{\Phi} \tag{14}$$

где $\varkappa = \sqrt{\dfrac{8\pi\mathscr{F}^2C_0}{\varepsilon RT}}$ — обратный дебаевский радиус, $\widetilde{\Phi}$ — безразмерный потенциал.

Уравнение (14) необходимо решить совместно с краевыми условиями (11)—(13). Решение это крайне просто (см., например, [2, 3]) и не будет здесь еще раз воспроизводиться. Искомая связь заряда с потенциалом имеет вид

$$\widetilde{\varphi}=\widetilde{Q}((x_1-1)+(x_1+1)\exp(2x_0-2x_1))/((x_0+1)(x_1-1)-(x_0-1)(x_1+1)\exp(2x_0-2x_1)) \tag{15}$$

где $x_0=\varkappa a$; $x_1=\varkappa b$; $\widetilde{Q}=Q\mathscr{F}/(\varepsilon RTa)$ — безразмерный заряд. Уравнение (15) — частный случай уравнения (3) для принятой нами модели ДС.

Уравнение состояния дисперсии. В дебаевском приближении свободная энергия (1) равна

$$F=\varphi Q/2$$

а давление

$$p=-\frac{Q}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial V} \tag{16}$$

при $Q=\text{const}$ и

$$p=\frac{\varphi}{2}\frac{\partial Q}{\partial V} \tag{17}$$

при $\varphi=\text{const}$. Подставив в (16), (17) выражение (15), получим явный вид уравнений состояния

$$p=\pi_0 4x_0^2\widetilde{\varphi}^2\exp(2x_0-2x_1)/((x_1-1)+(x_1+1)\exp(2x_0-2x_1))^2 \tag{18}$$

при $\varphi=\text{const}$ и

$$p=\pi_0 4x_0^2\widetilde{Q}^2\exp(2x_0-2x_1)/((x_0+1)(x_1-1)-(x_0-1)(x_1+1)\exp(2x_0-2x_1))^2 \tag{19}$$

при $Q=\text{const}$, где $\pi_0=2RTC_0$ — осмотическое давление раствора электролита.

Формулы (18), (19) выражают искомые уравнения состояния дисперсии, стабилизированной отталкиванием ДС. Графики изотерм (18), (19) при некоторых значениях x_0 приведены на рис. 1, *а, б*.

Резкий рост давления, вычисленного по (19), при малых значениях x_0 (сильном перекрытии ДС) связан с возрастанием поверхностного потенциала частиц. Поэтому при применении (19) необходимо ограничиться такими значениями поверхностного заряда, чтобы $\widetilde{\varphi}$, найденный по (15), не сильно превышал единицу.

Давление при $Q=\text{const}$ всегда превышает давление при $\varphi=\text{const}$; аналогичный, но более слабо выраженный эффект есть и при взаимодействии двух частиц [4].

Наиболее замечательной особенностью изотерм при $\varphi=\text{const}$ является наличие участка «конденсации» дисперсии при $x_1\leqslant 1$. Общий вид таких изотерм похож на ван-дер-ваальсовы изотермы реального газа при температуре ниже критической. Независимость давления газа от объема на изотерме Ван-дер-Ваальса означала фазовый переход газ — жидкость. Изменение свойств ПКС в этой области также наводит на мысль о «фазовом переходе» от рыхлой упаковки с низкой объемной долей (квазижидкое состояние дисперсии) к плотной упаковке сфер (квазитвердое состояние

дисперсии; см. также [6—8]). При этом резко меняется удельный объем системы, т. е. объем одной ячейки, который равен $v = \frac{dW}{dp}\Big|_S$, где W — энтальпия, S — энтропия. Скачок первой производной какого-либо термодинамического потенциала означает наличие в системе фазового перехода первого рода по классификации Эренфеста. Наличие такого фазового перехода — чрезвычайно важная качественная особенность изотермы: низкие значения сжимаемости $\beta = -V\frac{dp}{dV}\Big|_T$ благоприятствуют развитию явления, аналогич-

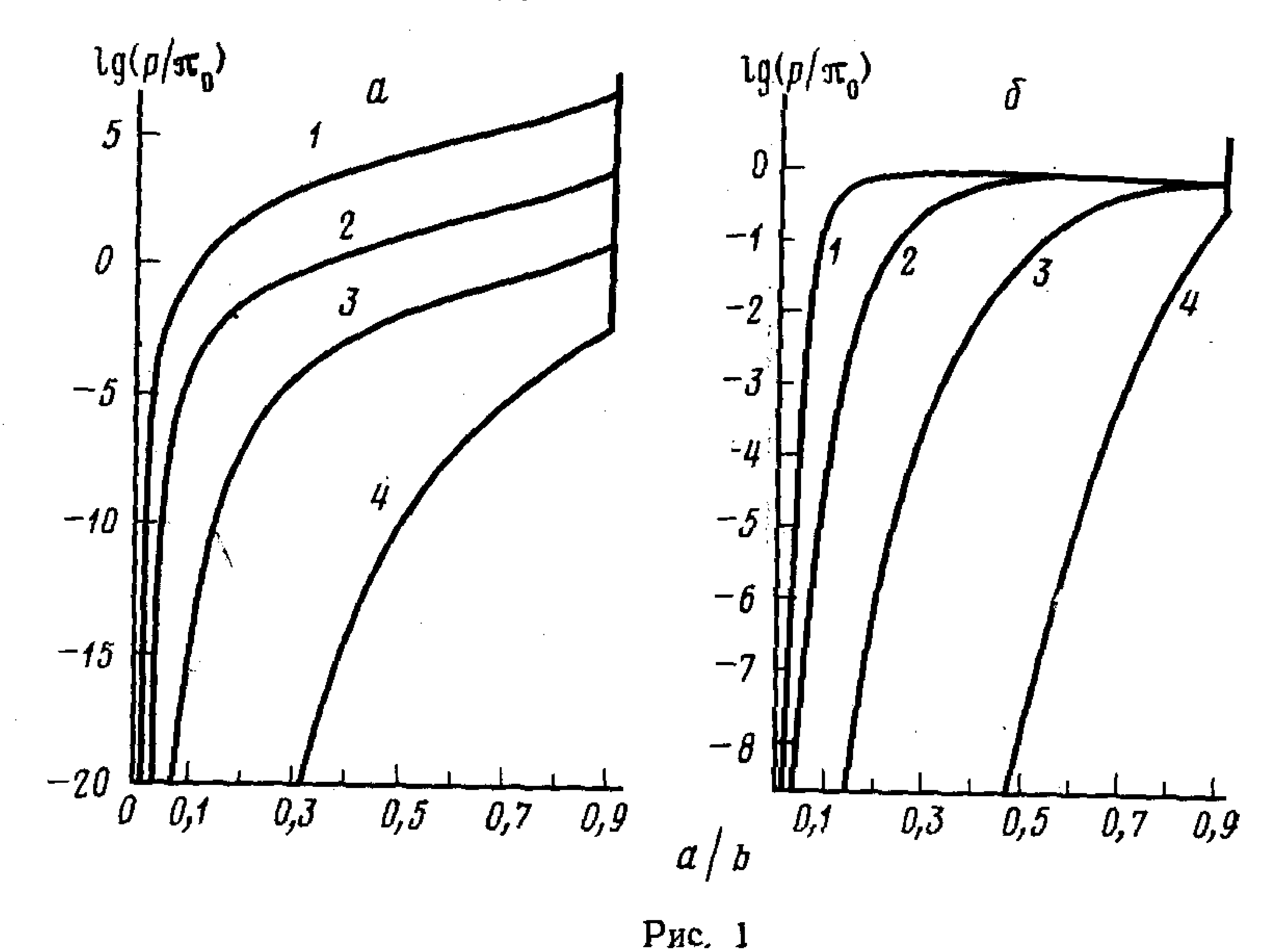


Рис. 1

p/π
0
0,9
a/b

Рис. 2

Рис. 1. Изотермы концентрированной дисперсии при постоянстве заряда (*а*) и поверхностного потенциала частиц (*б*): *1* — $\varkappa a = 0{,}05$; *2* — $\varkappa a = 0{,}3$; *3* — $\varkappa a = 1{,}5$; *4* — $\varkappa a = 9$

Рис. 2. Эскиз изотермы дисперсии при постоянстве заряда и наличии сил притяжения

ного критической опалесценции реального газа — больших флуктуаций объемной доли, которые легко можно обнаружить непосредственно или по влиянию их на другие эффекты. Если же между частицами действуют и силы притяжения с радиусом, меньшим дебаевского, то изотерма приобретает вид, изображенный на рис. 2. В этом случае флуктуации объемной доли неизбежно приведут к распаду дисперсии на отдельные плотноупакованные агрегаты.

По аналогии с изотермами реального газа следует ожидать существования критической температуры ПКС, выше которой изотерма типа рис. 1, *б* перейдет в изотерму типа рис. 1, *а*. Поэтому учет теплового движения наложит ограничения на область температур, при которой существует «фазовый переход». Однако поскольку роль теплового движения снижается с ростом размера частиц, то есть надежда, что существует такая область размеров частиц, что $x_1 \leqslant 1$ и в то же время критическая температура не слишком низка.

Интересно отметить, что влияние некоторых факторов, игнорируемых в данной работе (например, увеличение дифференциальной емкости ДС с ростом поверхностного потенциала при учете следующих членов разложения уравнения Пуассона — Больцмана; влияние сил притяжения между частицами), должно изменять характер изотермы от вида рис. 1, *б* к виду рис. 1, *а*. Поэтому можно ожидать, что «фазовый переход» су-

ществует не только в «чистом» режиме $\varphi=\mathrm{const}$, но и в более широком интервале режимов формирования ДС.

Отметим также, что аналогия между описанным выше «фазовым переходом» в ПКС и конденсацией реального газа все же не является очень глубокой. Конденсация реального газа обусловлена действием двухчастичных сил притяжения между молекулами, тогда как подобное явление в ПКС вызвано специфическим характером коллективных сил отталкивания между частицами. Важность коллективности сил отталкивания видна уже из того, что «конденсация» возможна только при $x_1\leqslant 1$, когда в пределах дебаевской атмосферы данной частицы находится много других частиц.

Пределы применимости полученных формул. В заключение обсудим соотношение результатов данной работы с результатами, полученными другими методами [6—8]. Основое преимущество ячеечного метода заключается в том, что он эффективно учитывает перекрытие толстых ДС, когда общий объем зон перекрытия сравним с объемом дисперсионной среды. Он учитывает коллективные взаимодействия в дисперсии с сильно перекрытыми ДС. (Повторим еще раз, что термин «сильное перекрытие» здесь означает выполнение условия $x_1\leqslant 1$, а не только $x_1-x_0\leqslant 1$, как обычно.) В случае тонкого ДС формулы (18), (19) дают сильно заниженные значения по сравнению с теорией ДЛФО и в этом случае следует предпочесть теории, основанные на рассмотрении парных взаимодействий [6—9].

Величину давления, аналогичную (18), (19), по теории ДЛФО можно вычислить так: взять выражение для силы отталкивания между двумя сферами [9]

$$F_{12}=\frac{\varepsilon\varphi^2}{2}\,\frac{\varkappa a\exp(-\varkappa a u)}{1+\exp(-\varkappa a u)}$$

(где $u=r/a-2$, r — расстояние между центрами соседних частиц), умножить на 12 (число соседей в гексагональной решетке) и поделить на площадь поверхности ячейки; расстояние между частицами надо выразить через объемную долю; проделав это, получим

$$p=\frac{72}{5}\,\frac{\pi_0\tilde{\varphi}^2}{\varkappa a}\,\frac{\exp(-\varkappa a u)}{1+\exp(-\varkappa a u)} \qquad (20)$$

где $u=\frac{b}{a}\sqrt{4\pi\sqrt{2}/3}-2$

По ячеечной модели давление определяется степенью перекрытия ДС в зазоре между поверхностью частицы и поверхностью ячейки. При плотной упаковке частиц этот зазор равен примерно 0, 1 a и при $\varkappa a\geqslant 1$ a давление по (18), (19) практически равно нулю (точнее, экспоненциально убывает с ростом $\varkappa a$). В теории ДЛФО при соприкосновении частиц (что соответствует плотной упаковке) всегда есть область, где ДС сильно перекрыты. Поэтому давление с ростом $\varkappa a$ падает только за счет уменьшения площади этой области (обратно пропорционально $\varkappa a$, как видно из (20) при $a/b=0{,}9$). Следовательно, формула (20) предпочтительнее при больших $\varkappa a$ (приблизительно при $\varkappa a\geqslant 10$), а формулы (18), (19) — при $\varkappa a\leqslant 10$, так как в них учтены взаимодействия со всеми частицами, а не только с ближайшими соседями, как в (20).

Интересно отметить, что из формулы (20) также можно получить «конденсацию» дисперсии, если перейти в ней к пределу плоских частиц ($a\to\infty$; $u=\mathrm{const}$). При сильном перекрытии плоских ДС расклинивающее давление не зависит от толщины зазора, так как зависимость эта обусловлена изменением распределения потенциала при изменении положения частиц. При $\varphi=\mathrm{const}$ и $\varkappa a u\leqslant 1$ потенциал в зазоре не меняется в зависимости от расстояния и наступает «конденсация», вполне аналогичная обсуждавшейся в предыдущем параграфе. Таким образом, ячеечная модель позволила распространить этот результат теории ДЛФО на случай более реальной геометрии частиц.

В работах [6—8] свободная энергия дисперсии вычисляется на основе аксиом статистической физики при помощи конфигурационного интеграла, который рассчитывается по методу Монте-Карло [6] или приближенными аналитическими методами [7]. При записи конфигурационного интеграла выражение для потенциальной энергии берется в виде суммы парных потенциалов. Тем самым в расчетах [6, 7], как и в формуле (20), игнорируется вклад коллективных взаимодействий. В [8] отмечается, что необходимо учитывать тройные и т. д. потенциалы, однако предложенный там метод замены истинной потенциальной энергии суммой эффективных парных потенциалов и вид последних пока не обоснованы.

Таким образом, важнеший вывод данной работы — наличие «конденсации» дисперсии — (18) в настоящее время не может быть проверен путем сопоставления с результатами других теорий. Тем больший интерес представляет поиск новых качественных эффектов, связанных с этой особенностью уравнения состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Жарких Н. И., Шилов В. Н.* Коллоидн. ж., 1982, т. 44, № 3.
2. *Levine S., Neale G., Epstein N.* J. Colloid Interface Sci., 1976, v. 57, № 3, p. 424.
3. *Жарких Н. И., Шилов В. Н.* Коллоидн. ж., 1981, т. 43, № 6, с. 1061.

4. *Frens G.* Faraday Disc. Chem. Soc., 1978, № 65, p. 146.
5. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
6. *Snook I., van Megen W.* J. Chem. Soc. Far. Trans., 1976, v. 72, № 1, p. 216.
7. *van Megen W., Snook I.* J. Colloid Interface Sci., 1976, v. 57, № 1, p. 40.
8. *Homola A., Snook I., van Megen W.* J. Colloid Interface Sci., 1977, v. 61, № 3, p. 493.
9. *Vervey E. J. W., Overbeek J. Th. G.* Theory of Stability of Liophobic Colloids. Amsterdam: Elsevier, 1948. 430 p.

Институт коллоидной химии
и химии воды АН УССР, Киев

Поступила в редакцию
19.II.1981

THEORY OF DISJOINING PRESSURE IN A CONCENTRATED DISPERSION OF CHARGED SPHERICAL PARTICLES

2. LOW SURFACE POTENTIAL (DEBYE'S APPROXIMATION)

Zharkikh N. I., Shilov V. N.

Summary

Equations of state of a dispersion of weakly-charged particles have been calculated in two limit cases: a constant surface charge, and a constant surface potential. The attraction forces between the particles are neglected. In the second case, it has been detected that some sort of «condensation» of the dispersion occurs when the double layers of neighbouring particles strongly overlap each other (the disjoining pressure does not depend on the bulk portion).